



DEUTSCHES
PATENTAMT

● **Offenlegungsschrift** ●

⑪ **DE 35 09 292 A 1**

⑤ Int. Cl. 4:
C 07 C 1/20
C 07 C 11/09

②① Aktenzeichen: P 35 09 292.0
②② Anmeldetag: 15. 3. 85
④③ Offenlegungstag: 5. 12. 85

DE 35 09 292 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:

Haupt, Ulrich, 3300 Braunschweig, DE; Widdecke,
Hartmut, Dr., 3171 Bokendorf, DE; Klein, Joachim,
Prof. Dr., 3300 Braunschweig, DE

⑦② Erfinder:

gleich Anmelder

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von reinen tertiären Olefinen

Reine tertiäre Olefine können aus ihren Alkyl tert-alkyl-
ethern durch katalytische Spaltung bei höheren Temperatu-
ren gewonnen werden. Dieses Verfahren zur Herstellung von
reinen tertiären Olefinen führt die Spaltung von Alkyl-tert-
alkylethern in einem Festbettreaktor in Gegenwart poröser
Trägermaterialien durch, welche polymergebundene, aus-
schließlich im Bereich der Oberfläche befindliche Säure-
gruppen enthalten. Sehr hohe Produktselektivitäten bei
hohem Umsatz sind hierdurch erzielbar. Eduktrückführun-
gen und weitere Trennoperationen lassen sich auf diese
Weise weitgehend vermeiden. Der neben dem tertiären Ole-
fin erhaltene Alkohol kann mit seinem geringen Anteil von
Alkyl-tert-alkylether ohne weitere Aufbereitung in die vorge-
lagerte Ether-Synthesestufe zurückgeführt werden.

DE 35 09 292 A 1

Best Available Copy

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von reinen tertiären Olefinen durch katalytische Spaltung ihrer Alkyl-tert-alkylether bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltung in Gegenwart von porösen Trägermaterialien, welche polymergebundene, ausschließlich im Bereich der Oberfläche befindliche Säuregruppen enthalten, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere poröse Polymer-Matrizen mit Säure-Gruppen nur im Bereich der Polymer-Oberfläche und mit Austauschkapazitäten von bis zu 0,6 meq H^+ /(g Polymer-Matrix) als Katalysatoren eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure-Gruppen insbesondere Sulfonsäure-Gruppen verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Katalysator eine spezifische Oberfläche von 10 - 200 m²/(g Polymer-Matrix) bei möglichst großen Porendurchmessern besitzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich dieser Katalysator in einem Festbett-Reaktor befindet, welcher den Gesamtumsatz oder bei Vorschaltung herkömmlicher Katalysatorsysteme den Endumsatz bestimmt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur von 80 bis 200°C ge-

arbeitet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Kontaktbelastungen von 0,1 bis 100 g Sub-
5 stanz / g Katalysator / h eingehalten werden.

B e s c h r e i b u n g :

Verfahren zur Herstellung von reinen tertiären Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
5 Herstellung von reinen tertiären Olefinen durch Spaltung
entsprechender Alkyl-tert-alkylether.

Alkyl-tert-alkylether werden an festen Katalysator-Sy-
stemen gespalten, um die entsprechenden tertiären Ole-
10 fine mit hohem Reinheitsgrad herzustellen, wie sie zur
Herstellung von Polymeren und höherwertigen Chemikalien
benötigt werden. Der hierbei anfallende Alkohol und der
nicht umgesetzte Alkyl-tert-alkylether werden vom Olefin
abgetrennt und in die der Spaltung vorgeschalteten Syn-
15 thesestufe zurückgeführt.

Aus Gründen der Einfachheit und Übersichtlichkeit wird
im folgenden auf die industriell wichtige Spaltung von
Methyl-tert-butylether (MTBE) Bezug genommen, obwohl das
20 beschriebene Verfahren auch auf alle anderen Spaltungen
von Alkyl-tert-alkylether anwendbar ist.

Ein wesentlicher Nachteil der bisher bekannten sauren
Katalysatorsysteme zur Durchführung der Alkyl-tert-
25 alkylether-Spaltung am Beispiel der MTBE-Spaltung liegt
darin, daß bei Umsätzen von über 80% leicht unerwünschte
Nebenreaktionen ablaufen, wie die Bildung von Dimethyl-
ether aus dem erhaltenen Methanol, die Hydratisierung
des erhaltenen Isobutens durch das bei der Dimethyl-
30 ether-Bildung ebenfalls entstehende Wasser und die
Oligomerisierung des Isobutens (Hydrocarbon Processing,
Int.Ed., 60(8), 101-6).

Insbesondere die Dimethylether-Bildung als Folgereaktion wirkt sich hierbei sehr störend aus, da die bis in den ppm-Bereich hinein nötige Abtrennung des gasförmigen Dimethylethers vom Isobuten schwierig und kostenintensiv ist. Darüber hinaus muß das in die MTBE-Synthese rückgeführte Methanol vom Wasser, welches mit der Dimethylether-Bildung entsteht, befreit werden.

Nur mit einem großen verfahrenstechnischen Aufwand ist es möglich, mit herkömmlichen Säure-Katalysatoren die Spaltung selektiv zu betreiben, indem man die Spalt-Reaktion zusammen mit einer Destillation in einem Destillationskolonnenboden gleichzeitig ausführt (DE-OS 32 10 435).

Andere Verfahren mit modifizierten anorganischen Katalysatoren verlangen zur Erzielung akzeptabler Umsätze relativ hohe Spalttemperaturen bei geringen Kontaktbelastungen. Hierbei auftretende Katalysator-Desaktivierungsprozesse erfordern aufwendige Regenerationsverfahren und Konditionierungsmaßnahmen (DE-OS 29 24 869; DE-OS 30 48 084; DE-OS 31 24 294).

Dieser Erfindung nun liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Spaltung von Alkyl-tert-alkylethern zu entwickeln, welches mit möglichst geringen Verfahrens- und Betriebskosten hohe Umsätze und hohe Produktselektivitäten nebst hohen Katalysatorleistungen bei möglichst niedrigen Temperaturen ermöglicht.

Es wurde daraufhin ein Verfahren zur Herstellung von tertiären Olefinen durch katalytische Spaltung ihrer Alkyl-tert-alkylether bei erhöhter Temperatur gefunden, welches die bekannten und beschriebenen Schwierigkeiten in unerwartet einfacher Form umgeht. Mit einem völlig neuen Katalysatorsystem mit ausschließlich im Bereich der Oberfläche über Polymere fixierten Säuregruppen

eines porösen Trägers ist es überraschenderweise möglich, selbst bei Umsätzen bis über 97% hochselektiv Alkyl-tert-alkylether zu spalten. Nachgeschaltete Trennoperationen zur Aufarbeitung des Produktstroms können so
5 einfach dimensioniert werden, und eine Edukt-Rückführung braucht nur im geringem Ausmaß stattzufinden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von reinen tertiären Olefinen durch Spaltung ihrer Alkyl-tert-alkylether nutzt nun die an Polymeren nach speziellen
10 Methoden ausschließlich im Bereich der Polymer-Oberfläche fixierten Säure-Gruppen auf einem porösen Trägermaterial. Säure-Gruppen innerhalb eines Polymeren verschlechtern die erzielbaren Produkt-Selektivitäten in
15 diesem Zusammenhang erheblich.

Auf vorzugsweise porösen Polymer-Matrizen werden hierbei insbesondere Sulfonsäure-Gruppen als sehr aktive Säure-Gruppen verwandt, denn sie ermöglichen besonders hohe
20 Katalysatorbelastungen. Im einfachsten Fall ist solch eine Oberflächenfunktionalisierung an Polystyrol mit wasserfreier Schwefelsäure, welche durch einen großen Überschuß an Nitromethan komplexiert wurde, möglich.

25 In einem Festbettreaktor erzielt ein derartiges Katalysator-System zum Beispiel in der MTBE-Spaltung in Abhängigkeit von der Spalttemperatur Umsätze bis zu 98% bei Methanol-Selektivitäten von 100%. Die Isobuten-Selektivitäten betrugen hierbei im allgemeinen über 99%.

30 Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden:

Beispiele:

Als Alkylether-Spaltreaktor wurde ein temperierbarer
5 Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 10 mm eingesetzt. Auf eine Länge von 100 mm war dieser mit Katalysatorkörnern füllbar; zur besseren Wärmeleitung der Katalysatorschicht wurde Edelstahlgries als Inertmaterial hinzugefügt. Temperaturmessungen im Katalysator-
10 Festbett waren axial wie auch radial möglich. Die Zudosierung des Substrats erfolgte über eine GPC-Kolbenpumpe. Die Zusammensetzung des Produktstroms wurde on-line mittels eines Gaschromatographen erfaßt.

15 Die folgenden Abkürzungen finden im weiteren Verwendung:

OSKAR = Oberflächensulfonierter Katalysator
WHSV = "Weight-hourly-space-velocity" mit der
Einheit (g MTBE / g Katalysator / Stunde)
20 MTBE = Methyl-tert-butylether
S(MeOH) = Methanol-Selektivität (%)
S(Iso) = Isobuten-Selektivität (%)
T(axial) = axiale Reaktoraustrittstemperatur (°C)

25 In jedem Beispiel ist:

Der poröse Träger: Ein zu 18% mit Divinylbenzol
vernetztes makroporöses
Polystyrolharz in Kugelform
30 Einsatzprodukt : MTBE (99,9 Gew.-%)
Reaktionsdruck : 1 bar

Beispiel 1:

Katalysator: OSKAR 3; Kapazität: 0,13 meq H⁺/g
 Reaktionstemperatur: 123°C

5	W H S V:	Umsatz:	S(MeOH):	S(Iso):	T(axial):
	(1/h)	(%)	(%)	(%)	(°C)
10	11,8	77,8	100	100	115
	8,8	82,8	100	100	120
	7,4	84,6	100	99,7	121
	5,9	85,7	100	99,3	123
	4,4	85,9	100	99,1	123
	2,9	86,3	100	96,2	123
15	1,5	88,1	92,6	82,2	123

Beispiel 2:

20

Katalysator: OSKAR 3; Kapazität: 0,13 meq H⁺/g
 Reaktionstemperatur: 142°C

25	W H S V:	Umsatz:	S(MeOH):	S(Iso):	T(axial):
	(1/h)	(%)	(%)	(%)	(°C)
30	23,5	79,0	100	100	121
	20,6	82,1	100	99,7	124
	17,7	86,1	100	99,7	127
	14,7	90,3	100	99,5	133
	11,8	92,1	100	99,4	138
	8,8	93,0	100	98,8	141
	7,4	93,1	100	98,7	142
	5,9	93,3	100	97,2	142
	4,4	93,4	100	95,9	142
	2,9	93,9	99,0	89,0	142

Beispiel 3:

Katalysator: OSKAR 3; Kapazität: 0,13 meq H⁺/g

Reaktionstemperatur: 162°C

5	W H S V:	Umsatz:	S(MeOH):	S(Iso):	T(axial):
	(1/h)	(%)	(%)	(%)	(°C)
	29,4	83,2	100	100	133
10	26,5	86,9	100	100	136
	23,5	90,0	100	100	140
	20,6	93,1	100	100	145
	17,7	95,2	100	100	151
	14,7	96,3	100	99,7	157
15	11,8	96,8	100	99,4	160
	8,8	97,0	100	98,9	162
	5,9	97,0	100	97,5	162
	2,9	97,4	97,8	89,3	162

20

Beispiel 4:

Katalysator: OSKAR 4; Kapazität: 0,21 meq H⁺/g

25 Reaktionstemperatur: 119°C

25	W H S V:	Umsatz:	S(MeOH):	S(Iso):	T(axial):
	(1/h)	(%)	(%)	(%)	(°C)
	10,2	80,4	100	99,7	111
	8,9	83,0	100	99,5	114
	7,7	84,4	100	99,3	116
	6,4	85,1	100	99,0	118
	5,1	85,4	100	98,6	118
35	3,8	85,6	100	97,0	119
	2,6	86,5	99,0	90,3	119

Beispiel 5:

Katalysator: OSKAR 4 Kapazität: 0,21 meq H⁺/g
Reaktionstemperatur: 138°C

5	W H S V:	Umsatz:	S(MeOH)	S'(Iso):	T(axial):
	(1/h)	(%)	(%)	(%)	(°C)
	20,4	83,1	100	99,5	114
10	17,9	86,5	100	99,4	117
	15,3	89,2	100	99,3	122
	12,8	91,4	100	98,8	129
	10,2	92,6	100	98,2	134
	7,7	93,2	100	96,3	137
15	5,1	93,7	100	93,1	138
	2,6	94,8	96,3	75,4	138

Beispiel 6:

20

Katalysator: OSKAR 4; Kapazität: 0,21 meq H⁺/g
Reaktionstemperatur: 157°C

25	W H S V:	Umsatz:	S(MeOH):	S(Iso):	T(axial):
	(1/h)	(%)	(%)	(%)	(°C)
	28,1	86,5	100	100	122
	25,5	88,5	100	99,7	124
	23,0	90,8	100	99,7	128
30	20,4	92,7	100	99,6	132
	17,9	94,4	100	99,5	139
	15,3	95,6	100	98,9	145
	12,8	96,3	100	98,5	152
	10,2	96,8	100	97,6	156
35	7,7	97,0	100	96,5	157
	5,1	97,2	99,1	91,7	157
	2,6	97,8	94,3	75,1	157

Beispiel 7: (Vergleich)

Ein herkömmlicher sulfonsaurer, makroporöser Ionenaustauscher, der ebenfalls auf einer mit 18% DVB vernetzten Polystyrol-Matrix basiert, wurde zum Vergleich bei der MTBE-Spaltung eingesetzt.

Deutliche Unterschiede hinsichtlich der Produkt-Selektivitäten werden in diesem Zusammenhang sichtbar. Insbesondere die MeOH-Selektivität ist deutlich schlechter. Bereits bei Umsätzen im Bereich von 80-90% sind Dimethylether-Anteile in Prozentgröße feststellbar.

15 Katalysator: Lewatit SPC 118 (Hersteller: BAYER AG)

Kapazität: 4,7 meq H⁺/g

Reaktionstemperatur: 138°C

	W H S V	Umsatz:	S(MeOH):	S(Iso):	T(axial):
	(1/h)	(%)	(%)	(%)	(°C)
20	51,5	78,2	100	98,1	109
	46,4	82,0	100	97,4	113
	41,2	84,6	100	96,8	116
25	36,1	87,3	99,3	94,7	120
	30,9	90,2	98,7	92,3	125
	25,8	92,7	97,6	87,5	132
	20,6	95,0	94,8	76,2	138
	15,5	96,3	87,9	59,8	141
30	10,3	97,7	72,5	43,5	139

Im Gegensatz hierzu zeigt der oben beschriebene oberflächensulfonierte Katalysator erst bei deutlich höheren Umsätzen MeOH-Verluste, diese aber auch erst dann, wenn bei den thermodynamisch maximal möglichen MTBE-Umsätzen vorher die Isobuten-Selektivität merklich gesunken ist.

This Page Blank (usptc)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank from